

УДК 54-482:541.182.4/.6 + 681.7

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ В ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВАХ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ (ОБЗОР)

*В.А.Крылов, О.П.Лазукина\**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23 химический факультет*

*\*Институт химии высокочистых веществ РАН  
603950, Нижний Новгород, ГСП-75, Тропинина, 49  
e-mail: lazo@ihps.nnov.ru*

Поступила в редакцию 25 июня 2003 г.

В обзоре приведены требования к допустимому уровню концентрации частиц в высокочистых летучих веществах для микроэлектроники, рассмотрены современные возможности контроля содержания частиц в этих средах, а также источники систематических погрешностей определения спектра размеров частиц при пробоотборе и анализе.

**Крылов Валентин Алексеевич** – заведующий кафедрой аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского, доктор химических наук, профессор.

**Область научных интересов:** аналитическая химия высокочистых веществ.

**Автор более 200 публикаций.**

**Лазукина Ольга Петровна** – ученый секретарь Института химии высокочистых веществ РАН, доктор химических наук, старший научный сотрудник.

**Область научных интересов:** аналитическая химия высокочистых веществ, физико-химические методы анализа неомогенных примесей в высокочистых летучих веществах.

**Автор более 60 публикаций.**

С конца 80-х годов проблема частиц в высокочистых летучих веществах (далее - ВЛВ) активно обсуждается в литературе в контексте использования данных веществ как исходных технологических газов при производстве изделий микроэлектроники. В таблице перечислены некоторые из летучих веществ, применяемых в технологии микро- и наноэлектроники с указанием процессов, в которых они используются [1]. Во всех указанных процессах ВЛВ применяются в газовой фазе, и содержание частиц в них жестко лимитируется.

Выделяется несколько направлений обсуждения проблемы частиц в ВЛВ: (1) допустимые уровни концентрации частиц в основных технологических и транспортных газах; (2) методы исследования частиц; (3) источники частиц и их поведение в баллонах с технологическими газами; (4) источники частиц и их поведение в распределительных газовых системах; (5) источники частиц и их поведение в рабочих зонах камер и реакторов. В данном обзоре основное внимание уделено обсуждению достижений в области контроля частиц в высокочистых агрессивных газах и парах; требованиям, которые предъявляются к содержанию частиц в этих средах в настоящее время, а также основным источникам частиц в вы-

сокочистых летучих веществах для микроэлектроники, влияющим на правильность определе-

ния спектра размеров частиц (т.е. зависимости численной концентрации частиц от их размера).

Высокочистые летучие вещества, используемые в процессах микроэлектроники [1]

Газ	Рост кристаллов	Термоокисление	Эпитаксия	Ионная имплантация	CVD	Термодиффузия	Металлизация	Сухое травление
NH <sub>3</sub>					X			X
AsH <sub>3</sub>	X		X	X	X	X		
BCl <sub>3</sub>				X		X		X
BF <sub>3</sub>				X		X		
Cl <sub>2</sub>		X						X
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			X		X	X		
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			X		X			
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					X		X	
CHF <sub>3</sub>								X
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>								X
HBr								X
HCl		X	X					
NF <sub>3</sub>		X						X
PH <sub>3</sub>	X		X	X	X	X		
SiH <sub>4</sub>			X		X		X	
SiCl <sub>4</sub>			X		X			X
SF <sub>6</sub>								X
CF <sub>4</sub>								X
WF <sub>6</sub>					X		X	

#### Допустимые уровни содержания частиц в высокочистых летучих веществах

Любые частицы в ВЛВ - это потенциальная опасность выхода микросхем из строя. Поэтому требования к допустимому уровню концентрации частиц очень жесткие. Нижняя граница допустимого уровня численной концентрации частиц заданного критического размера и сам критический размер непрерывно уменьшаются по мере совершенствования уровня технологии при производстве изделий микроэлектроники. В National Technology Roadmap for Semiconductor - 1997 [2, 3] (публикация Semiconductor Industry Association (SIA)) прогнозируются этапы развития микроэлектроники до 2012 года и определяемые уровнем этого развития, допустимые концентрации примесей в высокочистых газах. В 1997 году минимальный размер элемента разрешения на микросхеме составлял в процессе литографии 0,25 мкм (этот показатель указывает достигнутый уровень технологии). Для уровня 0,15 мкм, достижение которого прогнозировалось в 2001 году, допустимая концентрация таких примесей, как H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (потенциально являющихся источ-

никами частиц), в газах-носителях (азот, аргон, водород, гелий и кислород) должна была составлять <10<sup>-8</sup> об. %, а частиц размером выше критического ( $d > 0,075$  мкм) - <0,1 л<sup>-1</sup> газа. Этот размер определен как критический по «правилу 1/2» и ограничивает содержание частиц, размер которых в два раза меньше минимального размера элемента разрешения микросхемы. Применяются также «правило 1/3» и «правило 1/10» [4], определяющие критический размер как 1/3 и 1/10 части от минимального, что еще более ужесточает требования к допустимому размеру частиц. Для ВЛВ допустимым для уровня технологии 0,15 мкм является присутствие в литре газа не более двух частиц критического размера. Перспективы развития микроэлектроники до 2012 года, данные в Roadmap, потребуют определения частиц размером 0,025 мкм.

Требования SIA к концентрации частиц, размером больше 0,1 мкм в жидких химреактивах для микроэлектроники, опубликованные в 1995 г. [5] постоянно ужесточаются:

<100 ч/мл в 1995 г., <10 ч/мл в 1998 г.,  
<1 ч/мл в 2004 г.

Видно, что данные требования (на 1 мл жидкости) сопоставимы с требованиями к уровню частиц в ВЛВ в газовой фазе (на 1 литр).

Сформулированы также требования к содержанию примесей отдельных металлов:

$<10^{-8}$  мас. % в 1995 г.,  $<5 \cdot 10^{-9}$  мас. % в 1998 г.,

$<10^{-9}$  мас. % в 2001 г. [5].

Металлы, как правило, входят в состав частиц в ВЛВ, но не исключено их присутствие в виде летучих примесных соединений, находящихся в растворенном состоянии [6, 7].

Сложная сэндвичевая структура современных микросхем включает пленки (переходные слои) толщиной 10 нм и меньше. Критическим в процессах пленочного напыления принимается размер частиц, равный 1/2 толщины пленки, то есть менее 5 нм [4]. Требования к концентрации частиц данного размера еще не сформулированы.

Из приведенных данных следует, что определяемая современными требованиями массовая концентрация частиц не должна превышать  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  мас. %.

#### **Определение дисперсного состава и численной концентрации частиц в высокочистых летучих веществах в газовой фазе**

В [8] дан обзор средств контроля частиц в высокочистых средах до 1994 года. До настоящего времени методом, наиболее соответствующим задачам исследования и контроля частиц в высокочистых жидкостях и газах, является метод ультрамикроскопии, основанный на регистрации интенсивности света, рассеянного отдельными частицами. На этом принципе работают оптические счетчики и спектрометры частиц. В качестве источников излучения в них последние годы используются, как правило, лазеры, что позволяет говорить о методе лазерной ультрамикроскопии применительно к анализу высокочистых сред.

Можно выделить следующие направления развития аналитического оборудования для контроля частиц в высокочистых средах:

- создание оптических счетчиков, обладающих все более низкими пределами обнаружения по размеру и концентрации (в первую очередь для определения частиц в воздухе чистых помещений и высокочистой воде);

- создание сетей мониторинга содержания частиц в воздухе чистых помещений;

- разработка приборов, пригодных для определения частиц в основных технологических газах;

- создание приборов *in situ* для контроля содержания частиц в технологических процессах.

Выпускаются оптические счетчики для определения частиц в воздухе чистых помещений, высокочистых транспортных газов, воде и жидких химреактивах. Пределы обнаружения частиц по размерам у приборов, появившихся в 90-е годы, достигают 0,03-0,05 мкм как для газов, так и для жидкостей (вода), а в среднем составляют 0,1-0,2 мкм. Скорости потока анализируемого вещества через рабочий объем при этом для газов составляют до 1-2 фт<sup>3</sup>/мин (30-60 л/мин), а для жидкостей – кубические сантиметры в минуту. Анализ аэрозолей с помощью счетчиков ядер конденсации позволяет определять частицы размером до 3 нм.

Улучшение аналитических возможностей нового поколения приборов, обусловленное возросшими требованиями к средствам определения частиц в высокочистых средах, было достигнуто путем использования мощных лазеров, внутрирезонаторных (активных) ячеек, мультиэлементного детектирования, сбора света в большом пространственном угле.

Оптические счетчики для определения частиц в основных технологических газах появились за рубежом в 90-х годах. В последние годы число публикаций, касающихся определения частиц в этих объектах, существенно возросло [1, 7, 9-24].

Определение частиц проводится отбором из баллонов (автономно) [1, 7, 18-24] или непосредственно в технологических линиях и реакторах (*in situ*) [9-17, 23, 24]. Использование счетчиков ядер конденсации (далее - СЯК), в которых происходит укрупнение частиц при конденсации на них пересыщенного пара рабочего вещества, позволило на порядок и более снизить предел обнаружения частиц по размеру [16, 17, 21]. Разработаны критерии, которым должны удовлетворять оптические счетчики частиц в высокочистых технологических газах и системы пробоотбора [1, 20-22].

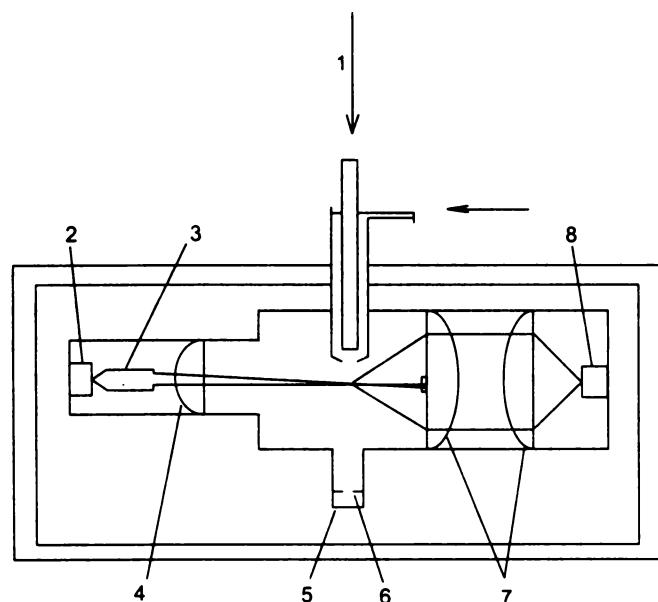
#### *Определение частиц в газовых распределительных линиях и реакторах (in situ)*

Необходимость контроля частиц во время проведения технологических процессов с участием ВЛВ обоснована в [10-13]. Аппаратура для контроля частиц устанавливается в загрузочных, выходных и вакуумных линиях, а также реакторах, и позволяет не только отслеживать появление частиц во время проведения технологического процесса, но и осуществлять обратную связь, изменяя при необходимости его рабочие параметры.

Выпуск приборов *in situ* начат в США рядом фирм с конца 80-х годов [13-15]. Фирма High Yield Technology (HYT) выпускает миниатюрные дистанционные датчики (диаметр некоторых моделей составляет 1 см, а длина - 10 см), устанавливаемые внутри технологического оборудования и позволяющие контролировать частицы размером 0,17 мкм. Ряд фирм - производителей технологического оборудования (Eaton, Varian, Applied Materials) комплектует данными сенсорами выпускаемые модули для плазменного травления, напыления и имплантации.

Фирмы Technology and Science Instruments (TSI) и Particle Measurement System (PMS) с начала 90-х годов начали выпуск оптических счетчиков частиц, работающих в режиме *in-line* в модулях низкого давления.

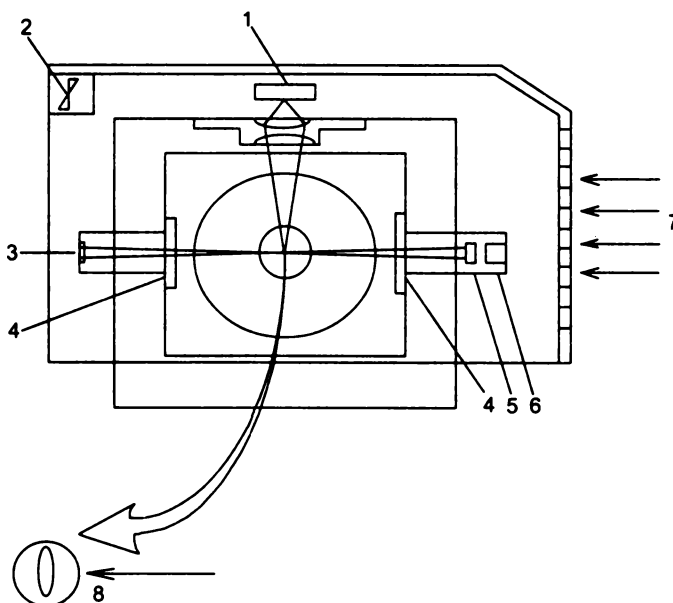
*In situ* счетчик фирмы TSI - Vacuum Particle Detector 7320 (VPD-7320) - разработан на основе оптического счетчика 3753 TSI [14, 15] (рис. 1). Новая конструкция сопла VDP позволила вводить поток чистого инертного газа, коаксиально омывающий струю анализируемой агрессивной пробы. VPD подсоединялся к линии откачки из реактора низкого давления, что дало возможность контролировать частицы в потоке газа, удаляемого из рабочей зоны.



**Рис.1.** Оптическая ячейка счетчика VPD [14]: 1 - поток пробы; 2 - диодный лазер; 3 - коллиматор; 4 - цилиндрическая линза; 5 - линия вакуумирования; 6 - измеритель потока; 7 - оптическая система для сбора рассеянного излучения; 8 - диодный фотодетектор; 9 - ввод коаксиального защитного потока чистого неагрессивного газа

Счетчик фирмы PMS - VacuLaz использовался для контроля частиц в выходных и загрузочных линиях высокотемпературных камер [13, 15] (рис. 2). Источником излучения в обоих счетчиках

служил диодный лазер с длиной волны 780 нм. В VPD-7320 использована регистрация излучения, рассеянного под малыми углами, а в VacuLaz - излучения, рассеянного под углом 90°. Для обоих счетчиков минимальный регистрируемый размер частиц составил ~0,2 мкм.



**Рис.2.** Оптическая ячейка счетчика Vaculaz (PMS) [15]: 1 - фотодетектор; 2 - вентилятор; 3 - ловушка излучения; 4 - нагреватели; 5 - астигматическая конденсорная система; 6 - диодный лазер; 7 - подача охлаждающего воздуха. Поток частиц (8) вводится перпендикулярно лазерному лучу сечением 100 мкм x 2000 мкм

Разработаны счетчики, работающие при повышенном давлении в линиях. Фирма PMS выпускает счетчики HGPS-101-C (для контроля частиц в линиях подачи технологических газов) и Micro LPC-101 HP (для инертных газов), интервал рабочих давлений которых составляет (2-10) · 10<sup>5</sup> Па, минимально определяемый размер - 0,1 мкм и скорость потока - 3 л/мин [23, 24].

В настоящее время фирма PMS для *in situ* мониторинга в технологических процессах с участием основных технологических газов выпускает модель FiberVac для определения частиц в интервале размеров 0,08-0,2 мкм [23]. Низкий предел обнаружения частиц по размерам достигнут благодаря применению лазера мощностью излучения 500 Вт. В конструкции использованы волоконные световоды, стойкие в исследуемых средах.

Лазерный оптический счетчик для контроля частиц в моносилане был сопряжен с загрузочной линией моносилана в производстве кремниевых пластин [9].

О сопряжении СЯК фирмы TSI с реактором низкого давления в процессе LPCVD сообщается в [16, 17]. В реактор поступала 1%-ная смесь SiH<sub>4</sub> с кислородом и гелием (SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:He в соотношении

1:20:79 по объему), происходило высокотемпературное разложение силана и осаждение образующегося кремния. Контроль частиц проводился в непосредственной близости от пластины. В качестве переходного узла между реактором, давление в котором составляло 650-3250 Па, и СЯК, работавшим при атмосферном давлении, был разработан пробоотборник низкого давления, в конструкции которого также был использован ввод защитного коаксиального потока чистого газа. Для предотвращения диффузии газовой смеси вовне скорость омывающего потока составляла 6 л/мин, в то время как проба вводилась со скоростью 0,6 л/мин. Ввод защитной атмосферы был необходим как для предохранения внутренних поверхностей прибора от контакта с силаном, содержащимся в смеси, так и для выравнивания давления. Предел обнаружения частиц по размеру для используемой модели СЯК составил 20 нм.

#### *Автономное определение частиц в высокочистых технологических газах*

В 90-е годы появились оптические счетчики для определения субмикронных частиц в высокочистых технологических газах, работающие в широком интервале давлений (до  $2 \cdot 10^7$  Па), что позволило проводить измерения непосредственно из баллонов [1].

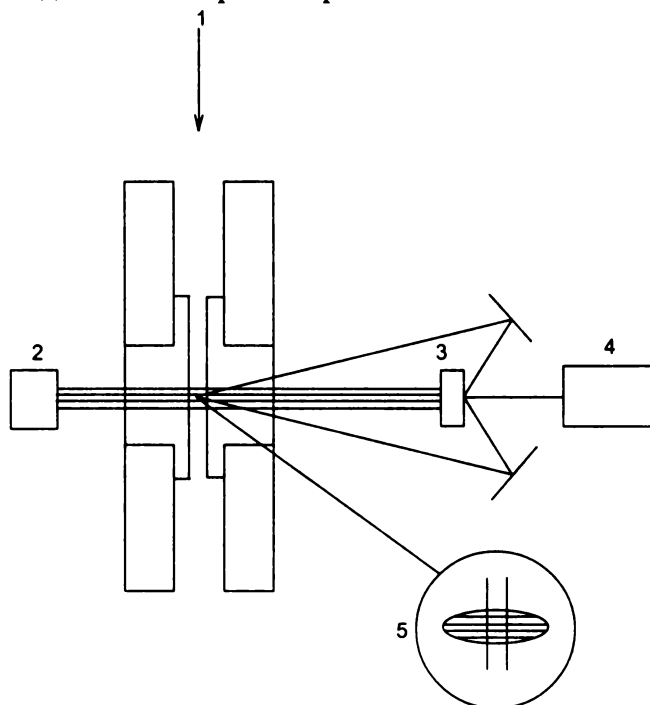
Схема оптической ячейки счетчика фирмы PMS, в котором проводилось определение частиц размером больше 0,2 мкм при давлении газа до  $2 \cdot 10^7$  Па [20], приведена на рис.3. Источником излучения здесь являлся диодный лазер с длиной волны излучения 780 нм; использован малоугловой вариант регистрации рассеянного частицами излучения. Скорость потока анализируемого газа через ячейку при  $2 \cdot 10^7$  Па составляла 1 л/мин, а при  $10^5$  Па - 0,02 л/мин.

Счетчики частиц, работающие при высоких давлениях, применялись для определения частиц в  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ .

Счетчик TS-5100 фирмы Hitachi Electronic System с пределом обнаружения по размеру 0,05 мкм применяли для определения частиц в силане [19], а счетчик фирмы HIAC/Rouco - для контроля частиц в газообразном хлоре [7]. Исследовалось влияние содержания воды на процесс образования частиц в силане; предел обнаружения по размеру используемого счетчика составил 0,1 мкм [18].

Достигнутый в большинстве выпускаемых счетчиков предел обнаружения частиц по размеру ~0,2 мкм уже перестал удовлетворять воз-

росшим требованиям и не должен превышать 0,1 мкм [1]. Необходимо также увеличение скорости счета частиц: типичное значение скорости потока газа через рабочий объем при давлении в линии  $5 \cdot 10^5$  Па составляло ~0,06 л/мин, что недостаточно при измерениях.



**Рис.3.** Оптическая ячейка счетчика частиц для работы при высоких давлениях (PMS) [20]: 1 - ввод потока; 2 - лазер; 3 - ловушка излучения; 4 - детектор; 5 - сечение лазерного луча и пересекающий его поток газа

Разработана методика определения спектра размеров частиц в газообразном силане методом лазерной ультрамикроскопии, позволяющая контролировать технологические стадии синтеза и глубокой очистки гидрида как в непрерывном потоке, так и путем отбора аналитических проб [22]. Проводится определение спектра размеров частиц в интервале 0,1-0,7 мкм. При использовании проточной аналитической ячейки введение пробы силана проточно-инжекционным методом позволяет минимизировать расход гидрида для анализа. Изучено влияние чистоты газа-носителя на правильность результатов анализа.

Разработан счетчик ядер конденсации проточного типа для определения частиц в высокочистых летучих неорганических гидридах [21]. Рабочей средой является октан, инертный по отношению к гидридам. В конструкции счетчика используется метод варьирования пересыщения пара рабочего вещества. Конденсационное укрупнение позволяет регистрировать частицы размером от 0,003 мкм и выше. Счетчик работает при атмосферном давлении. Скорость потока газа

через оптическую ячейку - 0,12 л/мин.

*Требования к конструкции оптических счетчиков частиц в высокочистых агрессивных газах; проблемы пробоотбора*

В связи со спецификой анализируемых сред - высокочистых, часто взрывоопасных, агрессивных, и токсичных газов - конструкция счетчика частиц в высокочистых технологических газах должна отвечать следующим требованиям [20]:

- оптическая ячейка счетчика должна быть небольших размеров, прямоточная (без мертвых объемов) и легко подвергаемая очистке, поскольку такие примеси, как вода, кислород, углеводороды, находясь в объеме ячейки и на ее поверхности, способны приводить при взаимодействии с пробой в процессе анализа к образованию «ложных» частиц, которые могут на порядки исказить результат определения численной концентрации [1, 7, 18, 20, 22, 25, 26]. Образование частиц на стенках приводит к возрастанию уровня фона паразитной засветки в ячейке, что является проблемой при ее малых размерах и не позволяет достигать низких пределов обнаружения частиц по размеру;

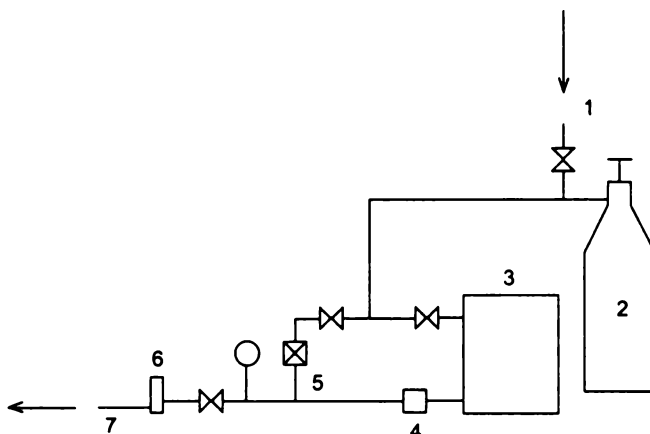
- материалы, используемые в конструкции счетчика, должны быть химически совместимы с анализируемыми газами и способными выдерживать высокое давление, все поверхности должны легко подвергаться очистке. Для ввода в ячейку лазерного луча применяется кварцевое стекло или сапфир. Для подводящих путей используется нержавеющая сталь;

- во избежание бликов на стенках оптической ячейки вследствие вибрации отдельных частей прибора друг относительно друга, узел лазер - ячейка - детектор должен быть расположен на одном шасси;

- конструкция счетчика, рассчитанного на работу с большими давлениями, должна быть взрывобезопасной.

При определении содержания частиц в газе, находящемся в баллоне, рекомендуется не регулировать давление в процессе измерения, проводя его при текущем давлении в баллоне, поскольку перепад давления на любом элементе регулировки искажает результаты анализа [27]. Данная проблема может быть устранена, если пробоотборник сбалансирован по давлению. Схема такого пробоотборника приведена на рис. 4 и предусматривает предварительное выравнивание давления в линии перед отбором пробы [20]. Пробоотбор из баллона должен включать стандартную процедуру механического

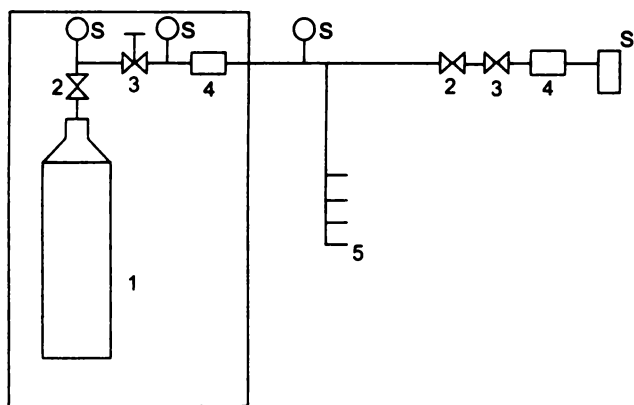
постукивания, поскольку частицы в баллоне оседают вследствие диффузии и седиментации и их концентрация уменьшается со временем. Существует стандарт SEMI, описывающий подобную процедуру [28].



**Рис. 4.** Сбалансированный по давлению пробоотборник для подачи технологического газа в счетчик частиц [20]: 1 - продувка чистым газом; 2 - баллон с анализируемым газом; 3 - счетчик; 4 - диафрагма; 5 - фильтр высокого давления; 6 - измеритель скорости потока; 7 - линия сброса

Количество регулирующих элементов при пробоотборе должно быть минимально, поскольку их использование может влиять на правильность результатов определения частиц самым негативным образом. Любые регулирующие устройства в линиях - это источники и стоки частиц [29,30], работающие как грубые фильтры. При снижении давления после редуктора «ложные» частицы могут образовываться также вследствие снижения температуры газа (эффект Джоуля-Томсона) и конденсации молекулярных примесей [31-33].

Помимо измерения содержания частиц в газах непосредственно из баллонов, оптические счетчики используют в отборном режиме для определения содержания частиц в газах, поступающих в технологическое оборудование, на различных участках системы подачи газов. Методика пробоотбора должна учитывать вероятность изменения дисперсного состава и численной концентрации частиц в газе по мере прохождения им технологической системы вследствие протекания химических реакций и конденсационных процессов, приводящих к образованию частиц, а также при регулировке давлений и потоков. Система подачи технологических газов в оборудование, как правило, включает газовые линии, а также вентили, регулирующие устройства и фильтры. Отбор проб в счетчик проводится в наиболее вероятных, с точки зрения появления частиц, участках газовой системы и после фильтров (рис.5) [1].



**Рис.5.** Распределительная система для газов в технологических процессах [1]: 1 - баллон; 2 - вентили; 3 - регуляторы давления; 4 - фильтры; 5 - распределительная гребенка; 6 - технологическое оборудование; S - точки отбора

Таким образом, в последние годы в анализе основных технологических газов на содержание взвешенных частиц произошли серьезные качественные изменения:

- появились оптические счетчики частиц с пределом обнаружения частиц по размеру  $\sim 0,2$  мкм, работающие в автономном режиме и *in situ*, при высоком и низком давлении;
- решены задачи защиты счетчиков от вибраций, подбора конструкционных материалов, геометрической конструкции оптических ячеек с целью снижения уровня шума и минимизации ложного счета частиц;
- предложены оптимальные процедуры пробоотбора;
- исследованы источники частиц, влияющие на правильность анализа.

Рассмотрим возможные источники загрязнения газов частицами, функционирующие в процессе пробоотбора, более подробно.

#### **Источники частиц, влияющие на правильность пробоотбора при анализе высокочистых агрессивных газов методом ультрамикроскопии**

Существует два основных механизма появления частиц в высокочистых летучих веществах: (1) образование частиц в процессах химической и/или физической конденсации примесей и/или основного вещества; (2) поступление осевших ранее или образовавшихся механическим путем «готовых» частиц с любых поверхностей, находящихся в контакте с веществом, или из исходных реагентов. Эти процессы могут быть как объемными, так и поверхностными: например, в результате коррозии частицы образуются на поверхности, а затем переходят в объем.

Источники частиц в высокочистых летучих веществах многообразны, но, по сути, сводимы к перечисленным механизмам. Каждый источник частиц - это научная и технологическая проблема, успешное решение которой определяет, в конечном счете, прогресс в развитии технологии микро-, и нанoeлектроники и силовой оптики.

#### **Образование частиц в процессах физической и химической конденсации**

Одним из значимых источников частиц в высокочистых летучих веществах в процессах их синтеза, очистки, хранения и использования является химическое взаимодействие основного вещества с примесями или примесей между собой с дальнейшей конденсацией образовавшегося нелетучего (малорастворимого - для жидкостей) продукта реакции. Источниками поступления примесей являются реагенты при синтезе, среды, с которыми контактирует вещество, материал аппаратуры, поверхностные загрязнения (например, адсорбированные слои воды на внутренних поверхностях коммуникационных линий), негерметичность линий и т.д.

Рассмотрено влияние примесей воды и кислорода на образование частиц в высокочистом силане. Примесь воды в  $\text{SiH}_4$  и  $\text{Si}_2\text{H}_6$  при ее концентрации  $> 6 \cdot 10^{-7}$  об. % приводит к образованию частиц  $\text{SiO}_x$  ( $x=1,2$ ) размером больше 0,1 мкм (максимум распределения приходится на размер частиц 0,2-0,3 мкм); концентрация частиц возрастает с увеличением уровня содержания воды [18]. При взаимодействии силана с кислородом образуются частицы  $\text{SiO}_2$  [7].

Замечено влияние кислорода и воды на образование частиц в других высокочистых летучих веществах [1, 20]. Влага и кислород в  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  приводят к образованию частиц, состоящих из  $\text{Si}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$  [26]. В высокочистых летучих хлоридах образование частиц, состоящих из  $\text{Si}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ , возможно вследствие протекания реакции неравновесного гидролиза тетрахлорида кремния, присутствующего как основа или как примесь. Данная реакция, возникающая при появлении участков с локальным избытком примеси воды, является примером сложного процесса химической конденсации, в результате которого образуются малорастворимые полисилоксаны.

Методами SEM/EDS (сканирующей электронной микроскопии и дисперсии энергий электронов) проанализированы фильтры - микропористые мембраны из политетрафторэтилена, простоявшие 6-12 месяцев в распределительных системах газов для проведения процессов химическо-

го осаждения из паровой фазы, термического окисления и сухого травления [26]. Определен химический состав частиц, осевших на фильтры, после пропускания через них  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CHF}_3$  и других газов. На рис.6 приведены результаты исследования. Видно, что максимальный вклад в состав частиц вносят кремний и хлор. Частицы образуются в основном в самих линиях, и их появление обусловлено, по мнению авторов, возможной негерметичностью последних. В состав частиц входят также металлы - в результате коррозии и/или поступления «готовых» частиц с внутренних поверхностей линий и регулирующих устройств.

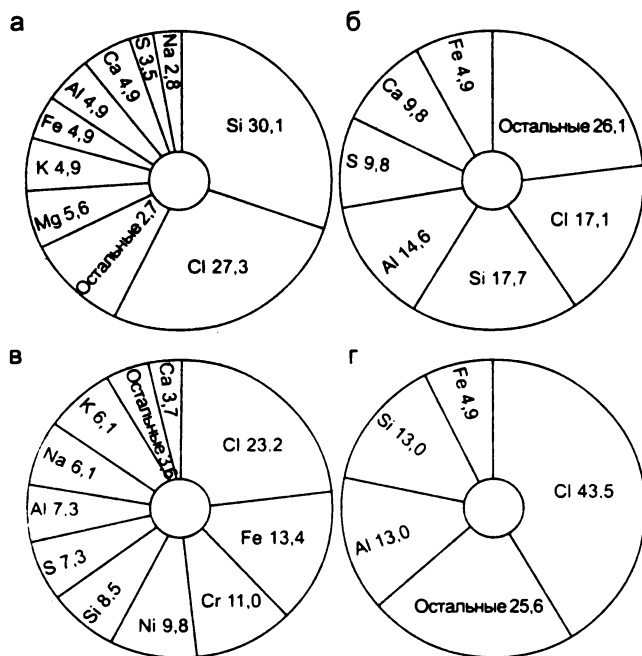


Рис.6. Элементный состав частиц в технологических газах [26]: а - процесс LPCVD, газы:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2$ ; б - процесс APCVD, газы:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2$ ; в - процесс термоокисления, газы:  $\text{HCl}$ ,  $\text{N}_2$ ; г - процесс сухого травления, газы:  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$

Для галогенсодержащих веществ, таких как  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , примесь воды в объеме или адсорбированная на поверхности аппаратуры, с которой контактирует газ, обуславливает коррозию многих материалов, приводящую к образованию частиц [7, 18, 25, 26].

Источником частиц является также саморазложение некоторых высокочистых летучих веществ (в частности, некоторых летучих неорганических гидридов и МОС), а также образование частиц непосредственно в высокотемпературных реакторах или камерах при целенаправленном разложении используемого технологического газа [17, 34].

Частицы образуются в результате пиролиза углеродсодержащих примесей в высокотемпературных процессах. Выделяющийся при этом эле-

ментарный углерод конденсируется в частицы сажи кластерных и субмикронных размеров. Примеси тяжелых углеводородов в газах при определенных условиях образуют мелкодисперсный туман.

Одним из источников частиц является их конденсационное образование при дросселировании. При резком снижении давления, вследствие эффекта Джоуля-Томсона, происходит снижение температуры газа, что может привести к появлению стабильных частиц в процессе объемной конденсации примесей либо основного вещества [1, 31, 32]. Вначале возникают короткоживущие молекулярные кластеры, которые, объединяясь, образуют стабильные частицы. Концентрация этих частиц может быть очень высока, даже если в газе уровень примесей  $\sim 10^{-7}$  об. %. Этот процесс зависит от перепада давлений, температуры, геометрии регулятора давления, содержания примеси, скорости потока газа. Концентрация частиц после регулятора зависит от перепада давлений на регуляторе и стабильна во времени при постоянном перепаде [31, 33]. Размер частиц - десятки нанометров - говорит об их конденсационном происхождении. Введение фильтра между баллонным вентилем и редуктором не изменяет концентрации частиц (рис. 7).

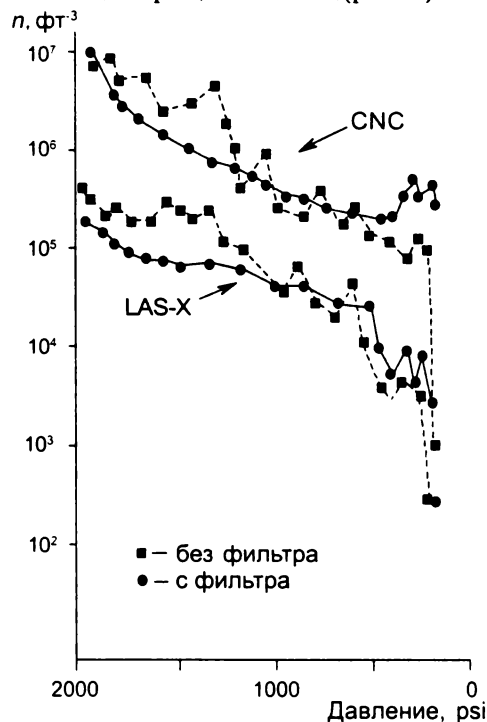


Рис.7. Концентрация частиц как функция давления в баллоне с азотом - с фильтром и без фильтра между баллонным вентилем и регулятором давления [31]. CNC - счетчик ядер конденсации, LAS-X - оптический счетчик частиц (100 psi = 6,8 атм)

На образование частиц влияет чистота газа: с уменьшением концентрации примесей частицы



начинают образовываться при всё большем перепаде давления, и их концентрация уменьшается (рис.8). Полное подавление процесса зародышеобразования возможно при повышении степени чистоты газа. Частицы в транспортных газах, образующиеся при снижении давления, состоят, предположительно, из малолетучих примесей углеводородов [31,33]. Пример проявления эффекта Джоуля-Томсона для  $\text{CF}_4$  приведен в [1]. Концентрация частиц размером свыше  $0,16 \text{ мкм}$ , измеренная непосредственно из баллона, составляла менее  $1 \text{ л}^{-1}$ , а после снижения давления с  $9 \cdot 10^6 \text{ Па}$  до  $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$  возросла до  $3 \cdot 10^4 \text{ л}^{-1}$ .

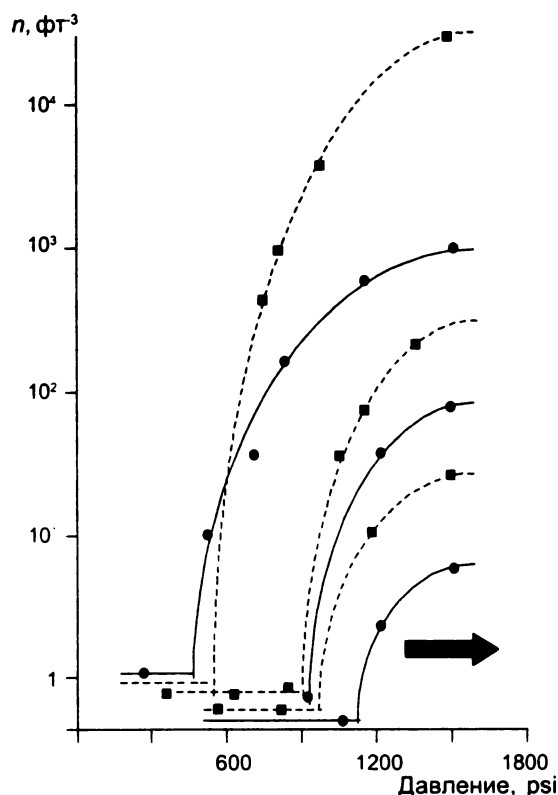


Рис.8. Влияние чистоты газа (стрелка указывает направление повышения чистоты газа) на образование частиц в зависимости от перепада давления на регуляторе [31]. Обозначения идентичны с обозначениями на рис.7

Для галогенсодержащих газов возможная конденсация примеси воды и взаимодействие образовавшихся капелек с газом вызывает ускоренную коррозию внутри редуктора. В технологических процессах с использованием хлористого водорода за счет эффекта Джоуля-Томсона может конденсироваться как сам хлористый водород, вызывая захлебывание редуктора, так и примесь воды при ее концентрации более  $(1-5) \cdot 10^{-4} \text{ об. \%}$ . [35]. По диаграммам в координатах энтальпия-давление для хлористого водорода рассчитано теоретически достижимое уменьшение температуры газа на выходе из редуктора. Теоретически

рассчитанный эффект снижения температуры до  $-48^\circ\text{C}$  достигается при скорости потока газа не ниже  $5-10 \text{ л/мин}$  [35]. С уменьшением скорости потока температура газа на выходе из редуктора повышается вследствие теплоподвода извне и процесс конденсации не происходит. Теплоподвод можно увеличить, используя подогрев редуктора.

Рассмотрен процесс образования стабильных микрокапель серной кислоты при откачке атмосферного воздуха - вакуумировании камер, реакторов, линий и т.д. [36,37]. Стадии этого процесса включают: образование капелек воды за счет гомогенной конденсации атмосферной влаги при резком снижении давления и абсорбцию ими примесей  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , содержащихся в воздухе; концентрирование этих примесей при испарении капли; окисление  $\text{SO}_2$  перекисью водорода в концентрированном жидком растворе в финальной стадии испарения капли и образование стабильных частиц (микрокапель)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Поступление частиц в высокочистые летучие вещества извне; источники «готовых» частиц*

«Готовые» частицы могут переходить в высокочистые летучие вещества на всех стадиях синтеза и глубокой очистки. При дальнейшем пробоотборе либо целевом использовании ВЛВ поступление частиц происходит из баллонов для хранения и систем коммуникаций, включающих различные устройства для регулировки давления, скорости потока, фильтры и т.д. Проблема поступления частиц в технологических процессах микро- и нанoeлектроники стоит чрезвычайно остро. Рассмотрены возможные источники частиц в основных технологических газах на всех стадиях проведения процессов: их поступление из баллонов, вентилях, кранов, газовых линий, из-за наличия течей [10,11,13,18,38-41].

*Частицы в баллонах для хранения высокочистых летучих веществ*

Баллоны влияют на чистоту хранящихся в них веществ самым радикальным образом, и поэтому требования, предъявляемые к качеству баллонов, очень высоки: необходимо при хранении высокочистых агрессивных жидкостей и газов практически полностью исключить переход примесей из баллона в газ. Важен правильный подбор материала баллона [41]. Для хлористого водорода можно использовать баллоны из нержавеющей стали и нельзя - алюминиевые. Арсин хранится в хромомолибденовых и алюминиевых баллонах. Все материалы подвергают электро-

полировке, поскольку механические и химические загрязнения внутренней поверхности баллонов являются одним из наиболее значимых источников примесей (в том числе частиц). Так, если внутренняя поверхность баллона покрыта пленкой оксида железа, то летучие неорганические гидриды могут взаимодействовать с ней, увеличивая концентрацию воды в баллоне. Частицы могут переходить в газ и с внутренних поверхностей баллонного вентиля. Нежелательно также резьбовое подсоединение вентиля к баллону, (например, в США с 1988 г. осуществлен переход на безрезьбовую герметичную связь баллон-вентиль) [41]. Таким образом, результаты анализа высокочистого летучего вещества, находящегося в баллоне, фактически относятся не к самому веществу, а к системе вещество-баллон-вентиль, рассматриваемой как единое целое.

Распределение частиц в баллоне неравномерно: из-за гравитационного осаждения у дна баллона концентрация частиц ниже, чем вверху; диффузионное осаждение частиц приводит к меньшей концентрации частиц у стенок, чем в общем объеме баллона [1]. Концентрация частиц уменьшается во времени: гравитационное и диффузионное осаждение частиц и их адгезия к стенкам приводят к «самоочистке» газа за несколько недель до концентрации менее  $1 \text{ л}^{-1}$  (измерения проводились для частиц размером  $0,16 \text{ мкм}$  и выше). Расчет показывает, что частицы размером  $1 \text{ мкм}$  полностью осядут за 10 часов, а размером  $0,1 \text{ мкм}$  - за две недели. Самоочистка жидкостей также происходит с образованием, как правило, слоя подвижного осадка, из которого частицы могут переходить обратно в объем. Таким образом, низкая концентрация частиц в газе или жидкости не свидетельствует об их отсутствии в баллоне. Так, изменение скорости истечения газа из баллона или механические удары по нему могут сорвать частицы со стенок. Поэтому определение частиц после ударных воздействий на баллон во время пробоотбора позволяет получить более верную информацию о содержании частиц [28,30]. Чем выше качество баллона, тем меньшее влияние оказывают любые манипуляции с ним на уровень концентрации частиц при измерениях. Достигнутый уровень чистоты для высокочистых агрессивных газов, содержащихся в высококачественных баллонах с безрезьбовыми вентилями, составляет в настоящее время для частиц размером  $d > 0,1-0,2 \text{ мкм}$  менее  $1 \text{ фт}^{-3}$  ( $< 3 \cdot 10^{-2} \text{ л}^{-1}$ ) [1,20].

### Регуляторы давления и вентили в газовых линиях как источники частиц

Регуляторы давления и вентили - это источники и стоки готовых частиц, работающие как грубые фильтры [27,29,30]. При низкой скорости потока газа частицы задерживаются и накапливаются, при высокой скорости потока или в процессе регулировки происходит выделение частиц. На рис.9 приведен пример влияния регулятора давления на результаты определения частиц в HCl [20]. Без регулятора концентрация в промышленном хлористом водороде составляла  $3 \cdot 10^5 \text{ л}^{-1}$ . При относительно низкой скорости отбора через регулятор концентрация частиц вначале становилась выше на порядок, а затем быстро уменьшалась, то есть происходил срыв частиц, а затем их захват. С увеличением скорости отбора проскок частиц через регулятор возрастал. Любые действия с регуляторами и вентилями приводят к увеличению концентрации частиц [27, 29, 30]. Источниками поступления «готовых» частиц являются: трение в баллонных вентилях; вторичное поступление со стенок линий; трение в любых других вращающихся частях и в поршнях; при каждом открытии/закрытии вентиля может регистрироваться скачок (возрастание) концентрации частиц на 2-3 порядка [16]. Разрабатываются конструкции редукторов и вентилялей, которые не генерировали бы частицы и не поглощали бы их [33, 42, 43].

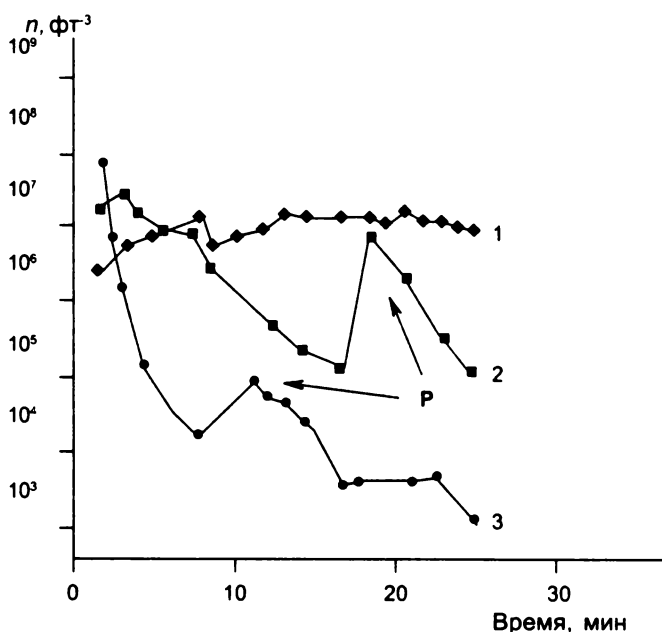


Рис.9. Влияние регулятора давления на концентрацию ( $n$ ) частиц, размером больше  $0,2 \text{ мкм}$  в HCl [20]:  
1 - без регулятора, скорость потока газа  $650 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  
2 - с регулятором, скорость потока  $180 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  
3 - с регулятором, скорость потока  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;  
P - точки регулировки давления

В состав частиц, генерируемых вентилями и регуляторами, входят в основном металлы. Содержание примесей металлов, поступающих из вентилях и редукторов, в  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$  составило  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  мас. %, основной вклад внесли примеси железа, никеля и меди [7]. В состав частиц в высокочистом силане (частицы выделялись на фильтр) также входят Fe, Al, Mn, Ni, Cu, Zn; их концентрация составила  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  мас. % [19].

Среднее содержание нелетучих форм примесей в высокочистых летучих неорганических гидридах составляет  $\sim 10^{-7}$  мас.%; нелетучие формы образуют примеси металлов и такие элементы, как Si, Sb, Sn, Ge, B, As [6].

Молекулярная форма частиц генетически со-

ответствует механизму их появления в высокочистом веществе. Наиболее распространена, по-видимому, оксидная форма. В летучих хлоридах, помимо оксидов, частицы могут присутствовать в форме хлоридов и оксихлоридов. Примеси металлов, видимо, поступают в составе «готовых» частиц или частиц, образующихся при коррозии. Кремний- и углеродсодержащие частицы частично могут образовываться в процессах физической и химической конденсации. Разложение вещества-основы приводит к образованию частиц, состоящих из соответствующего элемента (например, частиц селена при разложении селеноводорода и т.д.).

## ЛИТЕРАТУРА

- Hart J.J. Particle Measurement in Specialty Gases / J.J.Hart, W.T.McDermott, A.E.Holmer, Jr.J.R.Natwora // Solid State Technology. 1995. V.38, №9. P.110-116.
- Singer P. Trends in Gas Management and Use // Semiconductor International. 1998. V.21, №4. P.111-114.
- Peters L. SEMATECH Creates a Budget for Process-Induced Defects // ibid. 1998. V.21, №1. P.40.
- Fair R.B. Challenges to Manufacturing Submicron, Ultra-Large Scale Integrated Circuits // Proceedings of the IEEE. 1990. V.78, №11. P.1687-1704.
- Singer P. How to Ensure Chemical Purity // Semiconductor International. 1995. V.18, №5. P.61-66.
- Девятых Г.Г. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. IV Летучие неорганические гидриды / Г.Г.Девятых, В.А.Крылов, И.Д.Ковалев и др. // Высокочистые вещества. 1991. №4. С.7-13.
- Flaherty E.T. Particle and Metal Contamination in Gas Cylinders / E.T.Flaherty, L.Johns, A.F.Amato // Solid State Technology. 1992. V.35, №1. P.S1-S6.
- Лазукина О.П. Негомогенные примеси в высокочистых средах для микроэлектроники: содержание, требования и средства контроля // Высокочистые вещества. 1994. №5. С.5-19.
- Klockner H.-J. Hochreines Monosilan fur die Elektronik-industrie - Synthese, Reinigung und Charakterisierung / H.-J.Klockner, M.Eschwey // Chem.-Ing.-Tech. 1988. V.60, №11. P.815 - 821.
- Cheung S.D. An Inside Look at Measuring Particles in Process Equipment / S.D.Cheung, R.P.Roberg // Microcontamination. 1987. V.5, №5. P.45-50, 94, 96.
- Monkowski J.R. In Situ Contamination Monitoring for Realtime Control of Process Equipment / J.R.Monkowski, D.W.Freeman // Solid State Technology. 1990. V.33, №7. P.S13-S17.
- Borden P. Monitoring Particles in Vacuum Process Equipment // Microcontamination. 1990. V.8, №3. P.47- 51.
- Peters L. 20 Good Reasons to Use In Situ Particle Monitors // Semiconductor International. 1992. V.15, №11. P.52-57.
- Szymanski W.W. Application of the TSI Model 3753 Laser Particle Counter for Airborne Particle Measurement in Vacuum Environments // TSI J. of Particle Instrumentation. 1992. V.5, №1. P.3-7.
- Inside In Situ Sensing // Semiconductor International. 1992. V.15, №11. P.55.
- Whitby E., Hoshino M. Development of a Low-Pressure Aerosol Sampler // Rev. Sci. Instrum. 1995. V.66, № 7. P.3955-3965.
- Whitby E. Particle Size Distribution in a Low Pressure  $\text{SiH}_4/\text{O}_2/\text{He}$  Chemical Vapor Deposition Reactor / E.Whitby, M.Hoshino // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143, №10. P.3397-3404.
- Trace Moisture Analysis in Specialty Gases / T.Ohmi, M.Nakamura, A.Ohki et al. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139, №9. P.2654-2658.
- Determination of Particle-Bound Metallic Impurities in Semiconductor Grade Gases. 1. Silane / S.Laly, K.Nakagawa, T.Kimijima et al. // Analyt. Chem. 1996. V.68, №24. P.4312-4315.
- Wang H.-C. Counting Particles in High-Pressure Electronic Specialty Gases / H.-C.Wang, R.Udischas // Solid State Technology. 1994. V.37, №6. P.97-107.
- Крылов В.А. Счетчик ядер конденсации для определения взвешенных частиц в высокочистых летучих неорганических гидридах. 1. Измерения для модельных систем и метрология / В.А.Крылов, О.П.Лазукина, Н.А.Грачева // Высокочистые вещества. 1995. №3. С.33-49.
- Частицы диоксида кремния в силане как один из источников примеси кислорода в кремнии / А.Д.Буланов, Л.А.Кеткова, В.А.Крылов и др. // 2-е Нижегородское Собрание «Высокочистый моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение»: Тез. докл. Нижний Новгород, 2003. С.46-47.

23. Интернет-сайт фирмы PMS. Режим доступа: <http://www.pmeasuring.com>
24. Laser Particle Counter Micro LPC-101-HP. // Solid State Technology. 1991. V.34. Circle 352.
25. Using Organosilanes to Inhibit Adsorption in Gas Delivery Systems / S.M.Fine, A.D.Johnson, J.G.Langan et al. // Solid State Technology. 1996. V.39, №4. P.93-97.
26. Amari M. Understanding Gas System Contamination Through the Evaluation of Used Filters / M.Amari, I.Funahashi, W.Plante // Solid State Technology. 1991. V.34, №6. P.S1-S7.
27. Wang H.-C. Establishing a Particle Test Sequence for Selecting UHP Gas Valves / H.-C.Wang, G.Doddi, B.Jurcik // ibid. 1993. V.11, №4. P.25-31.
28. Wang H.-C. Particle Specification for Grade 10/0.2 Nitrogen in High-Pressure Gas Cylinders // SEMI Standards, Particle Subcommittee minutes. May 21, 1991.
29. Wen H.Y. Characterization of Particle Content of Compressed Cylinder Gases / H.Y.Wen, G.Kasper // J. Aerosol Res., Japan. 1988. V.3, №1. P.49-53.
30. Kasper G. Developing Particle Standards for Cylinder Gases / G.Kasper, H.Y.Wen, H.-C.Wang // Microcontamination. 1989. V.7, №1. P.18-24.
31. Wen H.Y. Nucleation of Trace Amounts of Condensable Vapor in an Expanding Gas Jet / H.Y.Wen, G.Kasper, D.Montgomery // J. Aerosol Sci. 1988. V.19, №1. P.153-156.
32. Wang H.-C. Factors Affecting Particle Content in High-Pressure Cylinder Gases / H.-C.Wang, H.Y.Wen, G.Kasper // Solid State Technology. 1989. V.32, №5. P.155-158.
33. Particles in High Pressure Cylinder Gases: Gas to Particle Conversion During Expansion / R.Periasamy, F.-L.Chen, D.S.Ensor, R.P.Donovan // J. of Environmental Science. 1988. V.31, №4. P.20-25.
34. Gas-Phase Nucleation in GaAs Thin Film Preparation by Metal Organic Chemical Vapor deposition / K.Okuama, D.D.Huang, J.H.Seinfeld et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V.31. Pt.1, №1. P.1-11.
35. Bhadha P.M. Joule-Thomson Expansion and Corrosion in HCl Systems / P.M.Bhadha, E.R.Greene // Solid State Technology. 1992. V.35, №7. P.S3-S7.
36. Zhao J. The Formation of Water Aerosols During Pump-Down of Vacuum Process Tools / J.Zhao, B.Y.H.Liu, T.H.Kuehn // Solid State Technology. 1990. V.33, №9. P.85-89.
37. Ye Y. Condensation-Induced Particle Formation during Vacuum Pump Down / Y.Ye, B.Y.H.Liu, D.Y.H.Pui // J. Electrochem. Soc., 1993. V.140, №5. P.1463-1468.
38. Газообразные технологические среды в производстве материалов микроэлектроники / В.Ф.Попенко, П.Д.Щекотов, И.В.Коробов, В.С.Зонтов // Высоко-чистые вещества. 1987. №3. С.222-230.
39. Cunningham J.A. The Remarkable Trend in Defect Densities and Chip Yields // Semiconductor International. 1992. V.15, №6. P.86-88,90.
40. Iscoff R. How Specialty Gas Delivery Impacts the Uptime Equation // Semiconductor International. 1992. V.15, №1. P.45-47.
41. Iscoff R. Specialty Gas Cylinders: Help Wanted // Semiconductor International. 1992. V.15, №5. P.42-46.
42. Valve Technology for the ULSI Era / G.Bourscheid, K.W.Sawyer, L.Greene et al. // Solid State Technology. 1991. V.34, №11. P.S1-S5.
43. Comparative Study of Pressure Reducers for Aerosol Sampling from High Purity gases / J.-K.Lee, K.L.Rubow, D.Y.H.Pui, B.Y.H.Liu // Aerosol Sci. Technol. 1995. V.23. P.481-490.

\* \* \* \* \*

#### DETERMINATION OF PARTICLES IN HIGH PURITY VOLATILE SUBSTANCES USED IN MICROELECTRONICS (REVIEW)

V.A.Krylov, O.P.Lazukina

*The review illustrates the requirements to admissible level of particle concentration in high purity volatile substances used in microelectronics. Modern possibilities to check particle content in these media as well as sources of systematic errors in determination of particle size spectra while sampling and analysis are considered.*